

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 07 MAR 2005



WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 46 361 - 22	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEAA16)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/05338	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22.05.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13.11.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A61K6/08		
Anmelder VOCO GMBH		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  

14  
Diese Anlagen umfassen insgesamt ~~13~~ Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
  - ☒ Grundlage des Bescheids
  - ☐ Priorität
  - ☒ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
  - ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  25.05.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  07.03.2005
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Böhm, I Tel. +31 70 340-1050 

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

**Beschreibung, Seiten**

11-18	in der ursprünglich eingereichten Fassung
1-10	eingegangen am 17.09.2004 mit Schreiben vom 14.09.2004

**Ansprüche, Nr.**

1-18	eingegangen am 19.02.2005 mit Schreiben vom 18.02.2005
------	--

**Zeichnungen, Blätter**

1-3	in der ursprünglich eingereichten Fassung
-----	---

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit**

1. Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erfinderischer Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:

☐ die gesamte internationale Anmeldung,

☒ Ansprüche Nr. 4,15

Begründung:

☐ Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht *(genaue Angaben)*:

☐ Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen *(machen Sie bitte nachstehend genaue Angaben)* oder die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte *(genaue Angaben)*:

☒ Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. 4,15 and enbaling disclosure in the description sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.

☐ Für die obengenannten Ansprüche Nr. wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.

2. Eine sinnvolle internationale vorläufige Prüfung kann nicht durchgeführt werden, weil das Protokoll der Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenzen nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard entspricht:

☐ Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

☐ Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung  
Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 1-3,5-14,16-18

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (IS)

Ja: Ansprüche 1-3,5-14,16-18

Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)

Ja: Ansprüche: 1-3,5-14,16-18

Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/05338

---

siehe Beiblatt

### **Zu Punkt I Basis**

Dieser Bericht ist ohne die Berücksichtigung der Änderungen des Anspruchssatzes, eingereicht mit dem Schreiben vom 18.02.2005, in bezug auf die Ansprüche 4 und 15, erstellt worden.

Es handelt sich um folgende beanstandete Anspruchspassagen:

- "...der Füllstoff **50-100 Gew.-%**" (Anspruch 4)
- "...und/oder Schwermetalloxide mit **Ordnungszahlen größer 28**" (Anspruch 15)

### **Zu Punkt III**

#### **Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerblich Anwendbarkeit**

Die Gründe für die Nicht-Berücksichtigung sind die folgenden:

Die nach Artikel 34 (2)(b) PCT beim Internationalen Büro eingereichten Änderungen bringen Sachverhalte ein, die im Widerspruch zu Artikel 34 (2)(b) PCT über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgehen. Es handelt sich dabei um folgende Änderungen:

"Kompositmaterial [...], dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen **50-100 Gew.-%** der Füllstoffteilchen mit der Form eines Torus enthält."

Dies steht im Widerspruch zum Schutzzumfang bzgl. der Anmeldung im Anmeldezeitpunkt.

Der neueingereichte Anspruch 15 erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 5 und 6 PCT, da ihm ausreichende Offenbarung und Stütze in der Beschreibung fehlen.

"...und/oder Schwermetalloxide mit Ordnungszahlen **größer 28**" ist eine Formulierung die weder durch die Beschreibung noch durch Beispiele gestützt ist.

Es liegt eine nicht gerechtfertigte Extrapolation vor.

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Es wurde auf folgende Dokumente verwiesen:

D1: US 4839215 A

D2: DE 3637371 A

D3: DE 3532997 A

**I) Neuheit**

D1 beschreibt Torus-förmige Füllstoffteilchen und dentale Kompositmaterialien mit diesen Füllstoffen, wobei die Füllstoffe über das Bindemittel mechanisch verbunden sind und somit die mechanische Eigenschaften der auspolymerisierten Kompositmaterialien verbessern. Der Torusaussendurchmesser liegt zwischen 425 und 200 Mikrometer. Da die Aussendurchmesser der Toren unterschiedlich sind, ist D1 nicht als neuheitsschädlich für den Gegenstand der Ansprüche 1-3,5-14,16-18 anzusehen. (s. Artikel 33(1) u. (2) PCT)

Die Entgegenhaltungen D2 (s. Sp.5, Z.2-40) sowie D3 (s. S.3) offenbaren lediglich, daß Kompositmaterialien mit einem polymerisierbaren organischen Bindemittel einen Füllstoff mit Füllstoffteilchen versehen sein können, die ein Kieselsäuresol enthalten, gemäß unab. Anspruch 2 der vorliegenden Anmeldung.

D2 und D3 sind nicht neuheitsschädlich für den o.g. Gegenstand der Ansprüche 1-3,5-14,16-18. (gemäß Artikel 33(1) u. (2) PCT)

## II) Erfinderische Tätigkeit

Das Dokument D1 wird als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand der Ansprüche 1-3,5-14,16-18 angesehen. Es offenbart Torus-förmige Füllstoffteilchen und dentale Kompositmaterialien.

Der Gegenstand des Anspruchs 1,2,17 und 18 unterscheidet sich vom Stand der Technik gemäß D1 dahingehend, daß der Aussendurchmesser der Tore der vorliegenden Anmeldung wesentlich kleiner als in D1 ist (D1: 200-425 Mikrometer ; vorl. Anmeldung: 0.5-100 Mikrometer).

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende **Aufgabe** kann somit darin gesehen werden, einen Füllstoff zur Verfügung zu stellen, der einen stabilen Verbund mit der organischen Phase eingeht, hydrolysestabil und verbesserte technische Eigenschaften gewährleistet.

Die Aufgabe wird durch ein Kompositmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Füllstoff in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, durch Sprühtrocknung erhalten, und ein polymerisierbares Bindemittel enthält, **gelöst**. Die Füllstoffteilchen haben die Form eines Torus' und weisen einen mittleren Aussendurchmesser im Bereich von 0.5-100 Mikrometer auf.

### **Vorteile:**

Die Kombination aus torusförmigen Füllstoffteilchen mit einem Aussendurchmesser von 0.5-100 Mikrometer und dem zusätzlich enthaltenen nanoskaligen Kieselsäuresol (Anspruch 2) sowie dem polymerisierbaren Bindemittel führt zu den gewünschten verbesserten mechanischen Eigenschaften bzgl. geringem Schrumpfung, geringer Abrasion und hoher Biegefestigkeit.

**Technischer Effekt:**

Der Effekt beruht auf einer homogenen Füllstoff- und Polymerverteilung aufgrund der anwesenden, diskreten und nicht agglomerierenden nanoskaligen Kieselsäurepartikel und des Polymers in der den Torusring ausfüllenden Matrix.

Die Verstärkung der mechanischen Verknüpfung gemäß Kompositmaterial nach Anspruch 2 beruht auf dem Vorhandensein eines Komposits, nicht nur durch ein Harz.

Demzufolge ist dem Gegenstand der Ansprüche 1-3,5-14 und 16-18 erfinderische Tätigkeit zuzuerkennen. (gemäß Artikel 33(1) und (3) PCT)



- 1 -

Kompositmaterial und Verwendung eines Kompositmaterials

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kompositmaterial mit einem speziellen Füllstoff sowie die Verwendung eines Kompositmaterials mit einem speziellen Füllstoff für dentale Zwecke.

Stand der Technik

Kompositmaterialien sind Verbundwerkstoffe aus einem Kunststoff und anorganischen Füllkörpern. Herkömmlicherweise bestehen sie somit grundsätzlich aus drei verschiedenen Bausteinen: einer polymerisierbaren organischen Matrix, Füllstoffpartikeln und einem Mittel, das den Verbund zwischen dem Polymer und den Füllstoffteilchen sicherstellt. Dentale, restaurative Materialien stellen eine spezielle Form der Kompositmaterialien dar, weil sie aufgrund ihrer extremen physikalischen und chemischen Belastung im überaus feindlichen Milieu des Mundes den höchsten Anforderungen ausgesetzt sind. Aufgrund ihres umfassenden Anforderungsprofils dienen diese Materialien oft als Basis zur Entwicklung nicht dentaler Komposite, bzw. als Modell zum Einsatz im nicht-dentalen Bereich.

Dentale, restaurative Kompositmaterialien werden seit über 40 Jahren für die Füllungs-, Unterfüllungs- und Befestigungstherapie, als Stumpfaufbau-, K & B- (Kronen und Brücken-), Prothesen- und Unterfütterungsmaterial, als gefüllte Adhesive, die eine Haftung an Zahnhartsubstanz, Kunststoffen, Keramiken oder Metall bewirken, sowie als Zahnversiegelungsmassen eingesetzt. Komposites härten nach Einbringen in die Kavität chemisch oder unter Zufuhr externer Energie in einer Polymerisationsreaktion aus.

- 2 -

Die organische polymerisationsfähige Komponente des dentalen Kompositmaterials wird in der Regel in einer radikalischen Reaktion vernetzt und enthält entsprechend ethylenisch ungesättigte, funktionelle Gruppen. Die Monomere und Oligomere umfassen die Mono-, Di- und/oder Polyacrylate und/oder Methacrylate, wie beispielsweise das Diglycidylmethacrylat des Bisphenol A („Bis-GMA“, 2,2-bis[4(2-hydroxy-3-methacryloxypropyloxy)-phenyl]propan) und das Diurethandi(meth)acrylat aus 2,2,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat und 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat (UDMA). Wird von Methacrylaten gesprochen, so sind auch immer die analogen Acrylate gemeint. Kommerziell erhältliche Standardmischungen enthalten Bis-GMA, UDMA sowie Triethylenglykoldimethacrylat zur Absenkung der Viskosität.

Um die Harzmischung radikalisch härten zu können, wird der Masse ein Initiatorsystem beigegeben, das die radikalische Polymerisation nach Bestrahlung und/oder dem Ablauf einer Redoxreaktion auslöst. Ein typisches System, das die radikalische Polymerisation der Methacrylate startet, besteht aus einem Photoinitiator (Keton) und einem Beschleuniger (Amin). Als Keton wird typischerweise Campherchinon, als Amin die para N,N-Dimethylaminbenzoesäure eingesetzt. Weitere photoaktive Bestandteile können der Mischung zugesetzt werden. Wird die Zusammensetzung mit einer geeigneten Strahlungsquelle bei 460 nm belichtet, so vernetzt das Kompositmaterial photochemisch. Alternativ kann das Material auch chemisch vernetzt werden. Hierzu wird die Kombination Peroxid/tertiäres Amin als Redoxsystem verwendet. Beide Komponenten müssen voneinander getrennt in einem 2-komponentigen System aufbewahrt werden. Nach dem Mischen beider Komponenten werden freie Radikale generiert und die radikalische Polymerisation der Acrylate härtet das Kompositmaterial aus. Da bei dieser Art der Härtung keine externen Hilfsmittel gebraucht werden, nennt man diese Systeme auch selbsthärtend.

- 3 -

Kompositzusammensetzungen können also entweder selbsthärtend oder photochemisch härtend ausgelegt sein (mono-cure). Ferner kann man Kompositzusammensetzungen formulieren, die eine Kombination aus selbsthärtenden und photochemisch härtenden Systemen darstellen (dual-cure). Wird dem einen Teil des „dual-cure“ Kompositsystems noch Polyacrylsäure beziehungsweise ein Derivat der Polyacrylsäure beigefügt und ist im anderen Teil ein basisches Glas zugegen, so härtet dieses System unter geeigneten Bedingungen neben einem chemischen und photochemischen Mechanismus auch in einer Säure-Base Reaktion aus (triple cure).

Die anorganischen Füllkörper des dentalen Kompositmaterials bestehen im Allgemeinen aus Quarz, Borsilikatglas, Lithiumaluminiumsilikat, Bariumaluminiumsilikat, Strontium/Bariumglas, Zinkglas, Zirkoniumsilikat, pyrogener oder kolloidaler Kieselsäure.

Der Verbund der anorganischen Füllkörper mit der organischen Harzmatrix wird in der Regel durch den Einsatz von Kupplungsreagentien oder Haftvermittlern sichergestellt. Dies ist wesentlich für die spätere Eignung der Kompositmasse als Dentalmaterial. Hierbei wird der Füllstoff, meistens in Gegenwart schwacher Säuren, mit einem Silan behandelt, bevor er mit der flüssigen Harzkomponente vermischt wird. Das Verfahren zur Präparation silanisierter Füllstoffoberflächen besteht darin, eine Ethanol/Wasser Mischung (meistens 95/5 Vol%) zunächst mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 4.5 – 5.5 einzustellen. Das Silan wird sodann in einer solchen Menge zugegeben, daß eine Lösungskonzentration von ca. 2% resultiert. Innerhalb von 5 Minuten sind die Alkoxysilylgruppen hydrolysiert und die Siloxanbildung setzt ein. Nun wird der zu behandelnde Füllstoff unter fortgesetztem Rühren der Lösung beigegeben. Innerhalb weniger Minuten wird das Silan vom Füllstoff adsorbiert und die Oberfläche der Füllkörper vom Haftvermittler beladen. Die Lösung wird abdekantiert und die Partikel werden zweimal mit Ethanol gewaschen.

3

- 4 -

Abschließend werden die restlichen Silanolfunktionen für wenige Minuten bei 110°C und 24 Stunden bei Raumtemperatur kondensiert.

Das Silan agiert als oberflächenaktiver Stoff, der die Oberfläche des Füllstoffs mit der Harzmatrix kompatibilisiert und für einen festen Verbund zwischen dem organischen und dem anorganischen Material sorgt. Als besonders geeignetes Silan zum Aufbau eines Verbundes zwischen der anorganischen und der organischen Phase hat sich unter anderem das 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan erwiesen. Ein Teil der hydrolysierten Alkoxysilylgruppen des Silans reagieren direkt mit den Hydroxylgruppen auf der mineralischen Oberfläche des Füllstoffs während der andere Teil untereinander kondensiert und so eine miteinander zusammenhängende Schicht des Kupplungsreagenzes auf der Füllstoffoberfläche ergibt. Im Verlauf der später stattfindenden radikalischen Polymerisation der dentalen Kompositmasse werden dann die Methacryloyloxypropylfunktionen der an der Füllstoffoberfläche haftenden durchgängigen Schicht des Silans in die organische Harzphase mit einpolymerisiert und bilden so einen dauerhaften Verbund zwischen den hydrophilen Füllstoffen und der hydrophoben Harzmatrix.

Das Eigenschaftsprofil des resultierenden dentalen Verbundwerkstoffes wird in erster Linie von der anorganischen Phase bestimmt. Während Youngs Modul (E-Modul) für ein nichtgefülltes Harzsystem auf Bis-GMA-Basis 2.8 GPa beträgt, weist der Zahnschmelz einen Wert von 83 GPa und das Dentin einen Wert von 19 GPa auf. Durch Zugabe eines konventionellen, silylierten Füllstoffs zum Bis-GMA-Harz kann der Wert von 2.8 GPa deutlich verbessert werden. Wird der Füllstoff im Volumenverhältnis von 1 zu 1.25 dem Harz beigegeben, so kann Youngs Modul auf einen Wert von 10 GPa angehoben werden. Für ein Verhältnis 1 zu 1 kann ein Wert von 15 GPa erreicht werden.

- 5 -

Füllstofftyp, Menge und Partikelverteilung bestimmen für eine gegebene Harzzusammensetzung die mechanischen, ästhetischen und rheologischen Kennzeichen des dentalen Kompositformstoffs wie Oberflächenhärte, Abriebbeständigkeit, Verschleißfestigkeit, Druckfestigkeit, Zugfestigkeit, Polymerisationsschrumpfung, Frakturresistenz und Wärmewechselbeständigkeit sowie Polierbarkeit, Glanz, Opazität, Transluzenz und Farbstabilität sowie Fließverhalten, Standfestigkeit und Modellierbarkeit. Als Faustregel gilt: Je höher die Beladung des flüssigen Harzes mit silanisiertem Füllstoff, umso besser die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften des ausgehärteten Formstoffs.

Vor dem Hintergrund der überragenden Bedeutung der anorganischen Phase für die Eigenschaften dentaler Kompositmaterialien läßt sich auch die traditionelle Einteilung dentaler Kompositwerkstoffe in drei verschiedenen Grundklassen verstehen.

Ein makrogefülltes Kompositmaterial ist eine mit relativ großen Partikeln (1-100 µm), hochgefüllte (bis 87 Gew.%) Zusammensetzung. Während als Füllstoff früher Glaspulver mit mittleren Korngrößen von 30 – 50 µm diente, ist der Füllstoff heute meistens gemahlener Quarz oder auch eine Glaskeramik mit einer mittleren Teilchengröße von 8 – 12 µm. Makrogefüllte Komposite weisen die beste Verschleißfestigkeit auf, lassen sich jedoch aufgrund der Partikelgröße außerordentlich schlecht hochglanzpolieren. Während der Politur brechen die voluminösen Füllstoffpartikel aus der Füllung aus, es bleiben kleine Löcher zurück und die ausgebrochenen Füllstoffsplitter üben einen Schmirgeleffekt auf den restlichen Formstoff aus, so daß sich makrogefüllte Komposite nicht hochglanzpolieren lassen und ein grundsätzliches ästhetisches Defizit aufweisen.

Um der Forderung nach verbesserter Ästhetik nachzukommen, wurde die Gruppe der mikrogefüllten dentalen Kompositmaterialien entwickelt. Charakteristisches

5

- 6 -

Kennzeichen dieser Gruppe ist die außergewöhnlich kleine Partikelgröße der Kompositfüllstoffe, die in erster Linie aus amorpher Kieselsäure bestehen und eine mittlere Teilchengröße von ca.  $0.04\ \mu\text{m}$  aufweisen. Diese kleine Partikelgröße bedingt eine extrem große Teilchenoberfläche, die ihrerseits infolge intensiver Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeloberflächen der Füllstoffbeladung des Kompositmaterials eine frühe Grenze setzt. In der Regel können mikrogefüllte Kompositmaterialien nicht über 50 Gew% mit Füllstoff versetzt werden, da das Material aufgrund zu hoher Viskosität dann nicht mehr verarbeitbar ist. Diese Kompositklasse ist hochglanzpolierbar, zeigt ausgezeichnete refraktive Eigenschaften und erfüllt alle Kriterien eines äußerst ästhetisch wirkenden dentalen Werkstoffes. Bedingt durch den geringen Füllstoffgehalt zeigen mikrogefüllte Werkstoffe verglichen mit den makrogefüllten dentalen Kompositen jedoch stark reduzierte mechanische Eigenschaften wie Abrieb, Zugfestigkeit, zu hohen Schrumpf, etc.

Es wurde vielfach, bisher jedoch vergeblich, versucht, den Füllstoffgehalt beispielsweise durch Einbau der pyrogenen Kieselsäure in vorpolymerisierte Harzpartikel ( $25\ \mu\text{m}$ ), agglomerierte oder gesinterte Teilchen zu erhöhen und so die Festigkeitswerte zu erhöhen.

Durch den Versuch, die Hochglanzpolierbarkeit der mikrogefüllten Verbundwerkstoffe mit den guten mechanischen Eigenschaften der makrogefüllten Komposite zu kombinieren, entwickelte man die Klasse der sogenannten Hybridkomposite. Hierbei ist der eingesetzte Füllstoff eine Mischung aus konventionellem Glas mit einer Partikelgröße von  $0.6 - 1.5\ \mu\text{m}$  sowie aus nanoskaligen Teilchen von  $0.01 - 0.05\ \mu\text{m}$ . In der Regel beträgt der mengenmäßige Anteil der nanoskaligen Kieselsäureteilchen 7 - 15 Gew.%. Der Gesamtfüllstoffgehalt kann bis zu 80 Gew% betragen. Aufgrund der großen Variation in den Partikelgrößen kann so eine äußerst kompakte

- 7 -

Packungsdichte der Füllstoffteilchen erzielt werden, wobei kleinere Partikel in den Zwischenräumen der größeren Partikel zu liegen kommen.

Ein Beispiel für die Zusammensetzung eines mikrogefüllten Systems wird in der DE 2403211 beschrieben. Hybridmaterialien sind aus den Patentschriften DE 2405578, DE 3403040 und EP 382033 bekannt.

Die US 4,839,215 A beschreibt hohlzylindrische Füllstoffteilchen und dentale Kompositmaterialien mit diesen Füllstoffen, wobei die Füllstoffe über das Bindemittel mechanisch verkettet sind und somit die mechanischen Eigenschaften der auspolymerisierten Kompositmaterialien verbessern. Die bekannten Füllstoffteilchen haben eine kreiszylindrische Form. Die zentrale Öffnung der Teilchen liegt zwischen 500 und 1.000  $\mu\text{m}$  und bevorzugt zwischen 150 bis 400  $\mu\text{m}$ , am bevorzugsten zwischen 225 und 300  $\mu\text{m}$ . Der Außendurchmesser der Teilchen liegt unter 3  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 425 und 200  $\mu\text{m}$ , mehr bevorzugt zwischen 500 und 1.000  $\mu\text{m}$  und am bevorzugsten um 925  $\mu\text{m}$ . Bevorzugt werden die Keramikteilchen durch Pressen hergestellt. Als weitere Herstellungsmethoden sind die Extrusion, das Gießen, isostatisches Pressen, Heißpressen, Spritzgießen und Ablagern auf einem Formkörper angegeben. Die groben Füllstoffteilchen ermöglichen nur Kompositmaterialien, die geringe Festigkeiten, geringe Härten, geringe Abrasionsresistenzen und schlechte Polierbarkeiten aufweisen.

#### Aufgabe der Erfindung

Obwohl moderne Kompositfüllungen, bedingt durch die werkstoffkundlichen Verbesserungen, nun auch im Seitenzahnbereich einen festen Platz in der Behandlungspalette der Zahnärzte einnehmen, weisen diese Systeme dennoch einige grundsätzliche Schwächen auf, die in erster Linie mit dem „Verbund“ zwischen der organ

- 7a -

ischen Harzmatrix und den anorganischen Füllstoffoberflächen zusammenhängen. Die Silan-Kupplungsmittel bilden „Siloxanbindungen“ mit Mineralien. Diese Bindungen, die für den Verbund zwischen den beiden Phasen sorgen, sind, wie jede Bindung zwischen einem organischen Polymer und einer hydrophilen, mineralischen Feststoffoberfläche, hydrolysierbar. Eine Hydrolyse der Siloxanbindung bewirkt jedoch hydrolytischen Abbau im Polymer, verstärkte Rißbildung entlang der Grenzflächenregion Feststoff/Harz, Wasserabsorption, weichmachende Effekte im Polymer, Quellung des Komposits, verminderte Verschleißfestigkeit, Abriebfestigkeit und Farbstabilität durch Herausbrechen der Füllstoffe. Letztendlich wird der Verbund beider Phasen gelöst.

Der Vorteil der Silane gegenüber anderen Haftvermittlern liegt in ihrer Eigenschaft, sich bezüglich der hydrolytischen Bindungsöffnung reversibel zu verhalten. Das thermodynamische Gleichgewicht liegt weit auf der Seite der Siloxan-Bindungs-bildung. Obwohl demnach die Gleichgewichtsmenge der Wassermoleküle an der



- 8 -

Grenzschicht Polymer/Feststoff wichtiger als die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers in das Polymer ist, wird dennoch in den Werkstoff eindringendes Wasser den hydrolytischen Abbauprozess in Gang setzen. Wasser dringt selbst bei stark hydrophoben Harzen durch Diffusion bis zur Grenzfläche Polymer/Feststoff vor. Ist die Grenzschicht einmal angegriffen, wird sich das Wasser dort in Form von Clustern anlagern, den Verbund der organischen Phase zur anorganischen Phase lockern und durch osmotischen Druck das Gefüge des Komposits aufreißen.

Zur Verbesserung des Verbundes zwischen Füllstoff und Polymer-Matrix wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, zusätzlich zur chemischen Haftung eine physikalische Haftung aufzubauen. In US 4215033 wird durch Ätzen eines Glases ein semiporöser Füllstoff geschaffen. Mikroporöse Füllstoffe für den Einsatz als Dentalmaterialien sind aus den Schriften US 4217264, EP 4868, EP 172513, DE 198 46 556 und DE 19615763 bekannt. Bei der physikalischen Haftung dringt Harz in die Poren des Füllstoffs ein und verankert so nach der Polymerisation die organische mit der anorganischen Phase, da das ausgehärtete Harz fest in den Poren des Füllstoffs gehalten wird. Somit wird eine bessere strukturelle Integrität des Formstoffes gewährleistet.

Das Prinzip der physikalischen Verankerung von Füllstoff und Matrix, das in DE 19615763 beschrieben wird und die Verwendung poröser  $\text{SiO}_2$  Partikel umfaßt, weist jedoch drei prinzipielle Nachteile auf. Der erste besteht in der sehr aufwendigen Herstellung der porösen Füllkörper, die einen sehr kostspieligen Phasentrennungsschritt, sowie Aufmahlungs- und Sichtungungsverfahren beinhaltet. Der zweite Nachteil liegt in dem sehr geringen Porendurchmesser, der vorzugsweise 90-100 Nanometer beträgt. Um ein effektives Einfließen des Harzes in die Poren zu gewährleisten, müssen sehr niederviskose Harzgemische mit geringer Oberflächenspannung zur Anwendung kommen. Diese erhält man durch Verwendung von

- 9 -

Dimethacrylaten mit geringem Molekulargewicht wie z.B. dem Triethylenglycol-dimethacrylat (TEDMA) oder dem Hexandioldimethacrylat (HEDMA). Ein höherer Anteil dieser niedermolekularen Monomere führt beim Komposit jedoch zu einer erhöhten Schrumpfung. Alternativ kann die Viskosität der Matrix auch durch Zusatz von Monomethacrylaten wie z.B. dem Hydroxypropylmethacrylat (HPMA) oder dem Triethylenglycolmonoethylethermonomethacrylat gesenkt werden. Die Verwendung von Monomethacrylaten führt im Vergleich zu Dimethacrylaten zu einer schlechteren Vernetzung des Polymers und somit zu geringeren Biegefestigkeiten und zu einer höheren Verfärbung. Der dritte Nachteil liegt in der Einschränkung des Herstellungsverfahrens auf Siliziumdioxid-Füllstoffe, die keine Einstellung einer klinisch akzeptablen Röntgenopazität erlauben.

Trotz enormer Verbesserungen auf dem Feld der dentalen Kompositmaterialien bleibt das Problem des Phasenverbundes dennoch ungelöst, da es auch bei Einsatz poröser Füllstoffe zu der durch hydrolytische Spaltung bedingten Ablösung der Polymermatrix vom anorganischen Füllstoff kommen kann. Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, einen Füllstoff zur Verfügung zu stellen, der einen stabilen Verbund mit der organischen Phase eingeht und eine so starke physikalische Bindung zwischen ihm und dem Bindemittel des Dentalmaterials auszubilden vermag, daß eine möglicherweise stattfindende Hydrolyse den einmal gebildeten Verbund nicht mehr zerstören kann, sowie ein diesen Füllstoff enthaltendes Kompositmaterial, das aufgrund des stabilen Verbundes zwischen den Phasen ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Eigenschaftsprofil gewährleistet.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die Aufgabe wird durch ein Kompositmaterial gemäß Anspruch 1 und durch ein Kompositmaterial gemäß Anspruch 2

- 10 -

gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen abgegeben.

Die Erfindung bezieht sich auf einen speziellen Füllstoff mit Füllstoffteilchen, die eine sphärisch ringförmige Struktur aufweisen und strukturell der Geometrie eines Torus entsprechen. Im Gegensatz zu den porösen Füllstoffen, bei denen das Harz in den Poren der Füllstoffpartikel lediglich mechanisch verankert ist, wird hier der Extremfall verwirklicht, indem eine einzige Pore den Füllstoff komplett durchzieht. Dies führt dazu, daß sich die organische Phase kontinuierlich mit der anorganischen Phase verbindet und so eine unter mechanischen Gesichtspunkten besonders effektive Verkettung bildet. Die torusförmigen Füllstoffpartikel werden dabei mechanisch wie die Perlen einer Kette vom Bindemittel durchgriffen und durch die im Inneren des Torus vorliegende durchgängige Harzphase so miteinander verbunden, daß sie durch hydrolytischen Abbau nicht mehr von der Harzmatrix abgelöst werden können. Man erhält so einen Dentalwerkstoff, der aufgrund des äußerst wirksamen Verbundes zwischen organischer und anorganischer Kompositphase eine besonders ausgeprägte Abrasionsfestigkeit bei gleichzeitig hoher Biegefestigkeit aufweist, der von vergleichbaren Dentalwerkstoffen des Standes der Technik nicht erreicht werden kann. Da auch der im Laufe der Zeit einsetzende hydrolytische Abbau wegen des festen Phasenverbundes nicht mehr zu einer Phasentrennung führt, wird somit die Haltbarkeit des Dentalwerkstoffes bei voller Funktionsfähigkeit verlängert. Gleichzeitig wird auch der ästhetische Charakter der dentalen Masse erhöht. Während des Polierens werden die Füllstoffpartikel aufgrund des festen Phasenverbundes mit dem Bindemittel schichtweise abgetragen und nicht, wie bei den makrogefüllten Kompositen, als Ganzes aus der polymeren Matrix gebrochen. Dies ermöglicht eine Hochglanzpolitur.

5

Ansprüche

1. Kompositmaterial mit einem polymerisierbaren organischen Bindemittel und einem Füllstoff in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Sprühtrocknung erhaltene Füllstoffteilchen enthält, welche die Form eines Torus und einen mittleren Außendurchmesser im Bereich von 0,5 – 100 µm aufweisen.
2. Kompositmaterial mit einem polymerisierbaren organischen Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Füllstoff mit Füllstoffteilchen enthält, welche die Form eines Torus und einen mittleren Außendurchmesser im Bereich von 0.5 bis 100 µm aufweisen, und dass es zusätzlich ein Kieselsäuresol enthält.
3. Kompositmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen mit der Form eines Torus durch Sprühtrocknen erhalten sind.
4. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff 50 bis 100 Gew.-% der Füllstoffteilchen mit der Form eines Torus enthält.
5. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff zusätzlich splitterförmige und/oder sphärische anorganische Füllstoffteilchen enthält.

20.

6. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff zusätzlich nicht torusförmige Füllstoffteilchen aus Siliziumdioxid enthält.
7. Kompositmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht torusförmigen Füllstoffteilchen aus pyrogener und/oder gefällter Kieselsäure und/oder aus Siliziumdioxidsolen und/oder aus einer Dispersion pyrogener und/oder aus gefällter Kieselsäure hergestellt sind.
8. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die torusförmigen und/oder nicht torusförmigen Füllstoffteilchen silanisiert sind.
9. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Bindemittel mindestens einen der nachfolgenden Stoffe umfaßt: ethylenisch ungesättigte Monomere und Oligomere, Epoxide, Ormocere, Ceramere, flüssigkristalline Systeme, Spiroorthoester, Oxethane, Polyurethane, Polyester, A-Silikone und C-Silikone, Polycarbonsäuren.
10. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Bindemittel chemisch und/oder photochemisch härtet.
11. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die torusförmigen Füllstoffteilchen einen mittleren Außendurchmesser im Bereich von 1 und 50 µm aufweisen.

12. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die torusförmigen Füllstoffteilchen einen Innendurchmesser im Bereich von 0.2 – 20 µm aufweisen.
13. Kompositmaterial nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die torusförmigen Füllstoffteilchen einen Innendurchmesser im Bereich von 0.4 – 4.0 µm aufweisen.
14. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es 15 – 70 Gew.-% Füllstoff mit torusförmigen Füllstoffteilchen enthält.
15. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffteilchen Siliziumdioxid und/oder Schwermetalloxide mit Ordnungszahlen größer 28 enthalten.
16. Kompositmaterial nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwermetalloxide aus der Gruppe der Zirkoniumoxide, Cerioxide, Zinnoxide, Zinkoxide, Yttriumoxide, Strontiumoxide, Bariumoxide, Lanthanoxide, Wismutoxide, sowie deren Mischungen gewählt werden.
17. Dentales Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 16.
18. Verwendung eines gefüllten und polymerisierbaren Kompositmaterials, das einen Füllstoff mit Füllstoffteilchen enthält, welche die Form eines Torus aufweisen, nach einem der Ansprüche 1 bis 17, als Dentalmaterial.